

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/23452 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/40,
18/80, C09D 175/04, C08G 18/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09011

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. September 2000 (15.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 45 850.2 24. September 1999 (24.09.1999) DE
100 12 246.9 14. März 2000 (14.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KASPER, Dirk

[DE/DE]; Schlesiische Str. 49, 40231 Düsseldorf (DE).
KÜPPER, Stefan [DE/DE]; Im Schaufsfeld 8, 40764
Langenfeld (DE). CALAMINUS, Brigitte [DE/DE];
Hummelster Strasse 22, 40724 Hilden (DE). KUNZ,
Andreas [DE/DE]; Birgdenener Berg 15b, 42855 Remscheid
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SG, SI, SK, TR, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THIN DIRT-REPELLING COATINGS

(54) Bezeichnung: DÜNNE SCHMUTZABWEISENDE BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to aqueous compositions which contain at least one dispersed polyurethane prepolymer with at least partially blocked isocyanate groups as well as at least one additional cross-linkable polymer dispersion or polymer solution and optionally surface-active and dispersing agents and flow-control agents. The inventive compositions are useful for producing thin, dirt-repelling functional coatings for stainless steel surfaces. Stainless steel surfaces coated according to the invention are especially useful in households, in sanitary fields, in clinical fields as well as in the food-processing industry and pharmaceutical industry because said stainless steel surfaces are no longer prone to become dirty by virtue of food, cleaning agents or finger marks.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein dispergiertes Polyurethanprepolymer mit zumindest teilweise blockierten Isocyanatgruppen sowie mindestens eine weitere vernetzungsfähige Polymerdispersion oder Polymerlösung und ggf. Netz- und Dispergierhilfsmittel und Verlaufsmittel, eignen sich zur Herstellung von dünnen, schmutzabweisenden Funktionsbeschichtungen für Edelstahloberflächen. Insbesondere im Haushalt, im Sanitärbereich, im Klinikbereich sowie in der lebensmittelverarbeitenden und der pharmazeutischen Industrie sind derartig beschichtete Edelstahloberflächen einsetzbar, da sie nicht mehr anfällig gegen Anschmutzungen durch Lebensmittel, Reinigungsmittel oder durch Fingerabdrücke sind.

WO 01/23452 A1



1

2

3

4

"Dünne schmutzabweisende Beschichtungen"

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von schmutzabweisenden Funktionsbeschichtungen für Edelstahloberflächen sowie ein Verfahren zur Beschichtung von Edelstahloberflächen.

Im Haushalt, im Sanitärbereich, im Klinikbereich sowie in der lebensmittelverarbeitenden und der pharmazeutischen Industrie werden eine Vielzahl von Apparaten, Geräten und Maschinen aus Edelstahl eingesetzt. Wegen seiner hohen Korrosionsbeständigkeit wird dabei der Edelstahl oberflächlich poliert oder gebürstet und ohne weitere Beschichtungen eingesetzt. In dieser Form ist der Edelstahl sehr anfällig gegenüber Anschmutzungen durch Lebensmittel und Reinigungsmittel oder durch Fingerabdrücke („fingerprints“). Zur Verbesserung der Kratzfestigkeit der Oberfläche bzw. zum Vermeiden von Anschmutzungen sind eine Reihe von Oberflächenbehandlungen des Edelstahls vorgeschlagen worden. Hierbei handelt es sich sowohl um Lackierverfahren von lösungsmittelbasierten und von wäßrigen Systemen als auch wäßrige elektrophoretisch abscheidbare Tauchlacke oder um Pulverbeschichtungen. Diese Beschichtungen sollen das Anschmutzverhalten sowie die Kratzfestigkeit der Oberfläche verbessern. Allerdings wird mit diesen Beschichtungen die ursprüngliche Erscheinungsform des Substrates verändert, da sie im Vergleich zum unbehandelten Edelstahl sehr stark glänzen oder farbliche Veränderungen aufweisen.

Die JP-A-07/258599 (1995) beschreibt Anstrichmittel auf der Basis eines Acrylpolyolharzes, mindestens eines Bindemittels auf der Basis von Isocyanatverbindungen oder Melaminen, mindestens eines Sols von Metalloxiden sowie Katalysatoren und Antioxydationsmittel. Es wird offenbart, daß diese Zusammensetzungen zur Verwendung von Anstrichmitteln geeignet sind,

die witterungsbeständig sind und eine bessere Oberflächenhärte als herkömmliche Anstrichmittel auf Acrylatharzbasis aufweisen und eine gute Kratzfestigkeit und Beständigkeit gegenüber Anschmutzungen aufweisen. Sie sollen zur Lackierung von Waggonen, Baumaterialien und unter anderem auch von Edelstahl geeignet sein.

Die JP-A-07/171496 (1995) beschreibt Beschichtungen aus einem Polyesterharz und einem Topcoat aus einem Silikatharz sowie dessen Verwendung zur Beschichtung von Edelstahl für Außenanwendungen.

Die JP-A-04150976 (1992) beschreibt kratzfeste und kontaminationsresistente beschichtete Edelstahlmaterialien, deren Beschichtungsmittel aus einem linearen Polyesterharz und einem Melaminharz besteht.

Die JP-A-01/151409 beschreibt Edelstahloberflächen mit einer Oberflächenrauigkeit von 1 bis 2,5 μm die mit einem Polysiloxan, Polyurethan oder Acrylharz beschichtet wurden. Es wird gesagt, daß die so beschichteten Edelstahlbleche für Außenbeplankungen von Eisenbahnwagen, Fahrstuhlüren und ähnliches geeignet sind.

Die JP-A-02/228372 (1990) beschreibt eine wetterbeständige und gegen Anschmutzungen beständige hochglänzende harte Pulverbeschichtung auf der Basis eines Acrylatpolyesters und eines blockierten Polyisocyanates sowie von Pigmenten zur Beschichtung von Edelstahl.

Trotz des umfangreichen Standes der Technik besteht weiterhin Bedarf an verbesserten Beschichtungsmitteln und Verfahren zur Beschichtung von Edelstahloberflächen. Insbesondere sollen diese Beschichtungssysteme möglichst auf der Basis von wäßrigen Bindemittelsystemen bestehen. Das gute Anschmutzverhalten und die Kratzfestigkeit der beschichteten Oberfläche sollen gegeben sein, außerdem soll die natürliche Optik insbesondere von gebürsteten Edelstahloberflächen erhalten bleiben. Über die letztgenannte Eigenschaft werden

im Stand der Technik keine Ausführung gemacht. Es bestand also die Aufgabe, ein dünnes, einschichtiges Beschichtungssystem zur Verfügung zu stellen, das über die vorgenannten Kriterien hinaus zusätzlich eine hohe Beständigkeit gegenüber den stark alkalischen und sauren Reinigern, wie sie z. B. bei Küchengeräten oder bei Geräten der lebensmittelverarbeitenden Industrie eingesetzt werden, aufweisen. Weiterhin soll das Bindemittel mit allen herkömmlichen Applikationsverfahren appliziert werden können.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in Bereitstellung einer wäßrigen Zusammensetzung, die mindestens ein dispergiertes Polyurethanprepolymer enthält, wobei die Isocyanatgruppen vorzugsweise in blockierter Form vorliegen, weiterhin enthält das Bindemittel eine oder mehrere vernetzungsfähige Polymerdispersionen oder gelöste Polymere sowie ggf. Netz- und Dispergierhilfsmittel und Verlaufshilfsmittel sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Edelstahl mit kratzfesten, schmutzabweisenden und hydrolysebeständigen Beschichtungen, das die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte beinhaltet:

- a) falls notwendig, wird die Oberfläche des Edelstahls gereinigt und entfettet,
- b) ggf. wird die Oberfläche anschließend gespült
- c) ggf. wird die Oberfläche mit einem Haftvermittler behandelt,
- d) es wird die Beschichtungszusammensetzung in einer solchen Menge aufgebracht, daß nach dem Aushärten eine Beschichtung mit einer flächenbezogenen Masse von 0,1 bis 10 g/m², vorzugsweise 0,5 bis 5 g/m² erhalten wird,
- e) ggf. werden die flüchtigen Bestandteile, insbesondere das Wasser abgedampft,
- f) anschließend erfolgt das Aushärten der Beschichtung bei Temperaturen zwischen 100 °C und 250 °C oder Raumtemperatur (PMT) für einen Zeitraum zwischen 0,5 Sekunden und 40 Minuten.

In bevorzugter Weise wird das Beschichtungsmittel durch Fluten/Abquetschen, Spritzen/Abquetschen, geeignete Abstreifer/oder Walzapplikation n oder auch durch Pinselauftrag auf die Werkstück- bzw. Metallbandoberfläche aufgebracht.

Wenn nicht direkt das Edelstahlband im coil-coating Prozeß sondern geformte Edelstahlteile beschichtet werden sollen, sind vorzugsweise alle in der Lackiertechnik gebräuchlichen Spritzsysteme wie z.B. airless, air-assisted oder elektrostratisch unterstützte Spritzverfahren anzuwenden.

Die bevorzugten Verwendungen des erfindungsgemäß beschichteten Edelstahls sind dabei die Herstellung von Maschinen, Geräten und Gegenständen für den Haushaltsbereich, den Sanitärbereich, den Klinikbereich sowie für die lebensmittelverarbeitende oder pharmazeutische Industrie.

Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittelsystems ist es dabei eine Zubereitung eines Polyurethanprepolymers, das im wesentlichen keine freien Isocyanatgruppen mehr enthält. Dieses Polyurethanprepolymer wird in an sich bekannter Weise aus hydroxyfunktionellen Polyestern, hydroxyfunktionellen Acrylaten oder Epoxiden und aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten aufgebaut. Die hierfür einzusetzenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanate werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-Trimethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H_6 XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI), Dimerfettsäure-Diisocyanat, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Butan-1,4-Diisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C_{12} DI). Ggf. können auch die entsprechend n trimeren Biuretisierungs- bzw. Isocyanuratisierungs-Produkte der vorgenannten Diisocyanate verwendet werden.

Als Polyole sind Polyester mit Molekulargewichten zwischen 400 und 10000, vorzugsweise zwischen 400 und 5000 geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder Dimerfettsäure mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin oder Trimethylolpropan hergestellt werden können. Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt. Auch hydroxyfunktionelle Polycarbonate lassen sich als Polyolkomponente für die erfindungsgemäß einzusetzende Polyurethan-Zubereitung verwenden.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyzeriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglyzerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate.

Die Polytetramethylenglykole, die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, sind ebenfalls als Polyole zumindest mitverwendbar. Dabei liegt der Molekulargewichtsbereich der Polytetramethylenglykole zwischen 200 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 4000.

Ebenso können die an sich bekannten hydroxyfunktionellen Acrylate bzw. Methacrylate als Polyol eingesetzt werden, ihre Molekulargewichtsbereiche liegen zwischen etwa 400 und 10000.

Da die Polyurethanzubereitungen wäßrige Systeme sind, haben die Polyurethanprepolymeren in der Regel keine freien Isocyanatgruppen, sondern

sie sind zumindest zum großen Teil mit Hilfe von Blockierungsmitteln blockiert. Diese Blockierungsmittel werden ausgewählt aus Aldoximen, Ketoximen, Laktamen, Imidazolverbindungen, β -Dicarbonylverbindungen wie z.B. Malonsäure-dialkylester oder Acetessigester. Weitere an sich bekannte Blockierungsmittel können Alkohole, Phenole, insbesondere Alkylphenole, Thioalkohole, Thiophenole, sekundäre Amine, Amide, Imide oder Hydroxamsäureester sein. Diese Blockierungsgruppen werden dann beim Aushärten bzw. Vernetzen des Bindemittelsystems, ggf. unter Mitwirkung von Katalysatoren, freigesetzt, so daß die dann frei werdenden Isocyanatgruppen mit anderen reaktiven Gruppen wie Hydroxylgruppen, Aminogruppen aus anderen Bindemittelbestandteilen reagieren können und so zum Molekulargewichtsaufbau bzw. zur Vernetzung des Bindemittelsystems beitragen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzungen enthalten als weitere vernetzungsfähige Polymerdispersionen oder Polymerlösungen Bindemittel auf der Basis von (Meth)acrylatcopolymeren, Hydroxyl-funktionelle Polyurethandispersionen auf der Basis von Polyesterpolyolen, Polycarbonatpolyolen oder Polyetherpolyolen. Weitere Bindemittelkomponenten können Epoxidharz-Dispersionen - ggf. mit freien Hydroxylgruppen oder mit Aminen modifiziert - oder wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Melamin-Formaldehydharze oder Harnstoff-Formaldehydharze sein. Anstelle der (Meth)acrylathomo- und/oder Copolymerdispersionen können auch Butadien-Copolymerdispersionen oder Styrol-Copolymerdispersionen zumindest teilweise Einsatz finden. Dabei können die vorgenannten Copolymeren auf Basis olefinisch ungesättigter Monomere noch an sich bekannte vernetzungsfähige Comonomere enthalten. Beispielfhaft erwähnt seien Acrylsäure, Methacrylsäure, Glycidyl-(meth)acrylat, Acrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N,N-bis-alkoxymethylmethacrylamid und ähnliche thermisch vernetzbare Gruppen, wobei die Alkoxygruppe 1 bis 4 C-Atome haben kann. Weiterhin können an sich bekannte Vernetzer in Form von Epoxidharz-Dispersionen oder Harnstoffderivaten Mitverwendung finden. Besonders bevorzugt sind dabei selbstvernetzende oder fremdvernetzbare

(Meth)acrylatdispersionen bzw. Emulsionen, Epoxidharze oder methylierte Melamin-Formaldehydharze wie das M thoxymethyl-methylol-melamin.

Neben den vorgenannten Bindemitteln enthält die erfindungsgemäße wäßrige Zubereitung noch Additive, die die Verlaufseigenschaften und die Filmbildung der applizierten Dispersionen oder Lösungen positiv beeinflussen. Beispiele hierfür sind geringe Mengen an im wesentlichen flüchtigen organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln wie z.B. Butylglykol, 2-Butanol sowie Lösungen oder Dispersionen von Mercaptoestern, fluorierten Polysiliconglycolen, Silikonglycolen, niedermolekularen Acrylatcopolymeren, Polyether-Polysiloxancopolymeren und ähnlichen Verlaufshilfsmitteln. Weiterhin können sogenannte „Crosslinker“ in Form von polyfunktionellen Aziridin-gruppenhaltigen Vernetzern für carboxylgruppenhaltige Polymere oder auch Polyepoxid dispersionen eingesetzt werden. Weiterhin können kolloidale Kieselsäure-Lösungen als Hilfsmittel mitverwendet werden. Wenn die Kieselsäurepartikel in nanoskaliger Form vorliegen, erhöhen sie die Kratzfestigkeit der Beschichtung, ohne das optische Erscheinungsbild zu beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten

0 bis 25 Gew.% vorzugsweise 5 – 10 Gew. % Polyurethanprepolymer (als Aktivsubstantz),

0,5 bis 150 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 100 Gew.% vernetzende Polymerkomponente, bezogen auf die Polyurethan-Aktivsubstantz,

0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.% (bezogen auf die Gesamtzubereitung) an Verlaufsmitteln sowie

2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.% (bezogen auf Gesamtzusammensetzung) an filmbildenden Lösungsmitteln.

Wenn die Zusammensetzungen kein blockiertes Polyisocyanat-Polyurethanprepolymer enthalten, müssen andere vernetzende Polymerkomponenten zugegen sein, insb. sind dies

Epoxidharzemulsionen in Kombination mit Polyamin-Adukten (als Lösung in Wasser).

Hierbei schließt der Begriff „Aktivsubstanz“ das Dispersionsmedium wie Wasser und flüchtige Lösungsmittel aus, während diese in der „Gesamtzusammensetzung“ mitenthalten sind. Der pH-Wert der Zubereitungen liegt zwischen 7,0 und 9,0.

Es kann zweckmäßig sein, vor der Aufbringung des organischen Bindemittels einen Haftvermittler anzuwenden. Beispiele für derartige Haftvermittler sind Alodine NR 1453 (Fa. Henkel) sowie ähnliche im Coil-Coating-Verfahren eingesetzten Haftvermittler auf der Basis von Hexafluorotitanaten, Phosphorsäuren oder Polyphenolen wie sie z.B. in der WO 99/16827 oder in der WO 98/47631 zur Vorbehandlung von metallischen Substraten offenbart werden. Weiterhin können Organophosphonsäuren oder organofunktionelle Silane als Haftvermittler eingesetzt werden.

Neben den vorgenannten Verlaufshilfsmitteln und Benetzungsmitteln sowie Filmbildnern können Pigmente nur eingesetzt werden, wenn ihre Teilchengröße im Nanometer-Bereich ist, da die erfindungsgemäßen Zubereitungen transparent sein sollen. Weiterhin können übliche Alterungsschutzmittel und anorganische Hilfsstoffe eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen gute Beständigkeit und Verschmutzungsresistenz gegen eine Vielzahl von Agenzien, wie sie z.B. im Haushaltsbereich oder in der Lebensmittelindustrie vorkommen, auf: gute Beständigkeit gegen schwarzen Tee, schwarze Tinte, Kondensmilch, Fruchtsäfte, Essig, Senf, Ketchup, Mayonnaise, Zwiebel. Die bei unbeschichteten Edelstahloberflächen nach dem Anfassen verbleibenden Fingerabdrücke werden bei erfindungsgemäß beschichtetem Edelstahl ebenfalls vermieden. Insbesondere sind sie auch gegen saure und stark alkalische Reinigungsmittel wie z.B. Spülmittel, Backofenspray, sogenannte „Stahl-Glanz“- oder Allzweckreiniger auch

bei Temperaturen bis zu 60°C stabil. Dabei bleibt auch die visuelle Erscheinung der gebürsteten Oberfläche vollständig erhalten, auch wenn absolute Glanzgradmessungen Abweichungen vom unbeschichteten Edelstahl aufweisen.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfangs des Erfindungsgegenstandes darstellt. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Mengenangaben in den nachfolgenden Beispielen Gewichtsprozent bzw. Gewichtsteile bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Beispiele

In Analogie an die JP-A-07/171496 wurden Beschichtungen hergestellt und auf ihre Tauglichkeit als schutzabweisende Funktionsbeschichtung für Edelstahloberflächen geprüft. Die Beschichtungen zeigten starke Gelbfärbung und waren nicht resistent gegen Säuren und Alkalien wie sie in Lebensmitteln auftreten.

Auch Beschichtungsmittel aus linearem Polyesterharz und einem Melaminharz analog zur JP-A-04/150976 ergaben dicke gelbliche Schichten und waren nicht hydrolysebeständig.

Beschichtungen bestehend aus einem Polysiloxan und einem Polyurethan analog zur JP-A-01/151409 waren nicht resistent gegen Säuren, Alkali bzw. Lebensmittel.

Bei den nachfolgenden Beschichtungen gemäß vorliegender Erfindung wurden gebürstete Edelstahlbleche verwendet, die mit einer 2,5 %igen Lösung von Ridoline C 72 (Firma Henkel) 20 bis 30 Sekunden bei 60° im Spritzverfahren vorbehandelt wurden. Anschließend wurde ein Haftvermittler mittels Lackschleuder oder im Tauchbad aufgebracht und getrocknet. Die Trocknungsmethode des Haftvermittlers richtete sich dabei nach dem Applikationsverfahren: Bei Verwendung der Lackschleuder wurde 2 Minuten bei

70°C im Ofen g trocknet, bei Verwendung des Tauchverfahrens wurde das beschichtete Substrat nach dem Tauchen durch Abblasen mit Druckluft getrocknet. Als Haftvermittler wurden alternativ 1 bis 20 %ige Lösungen von Alodine NR 1453 oder Granodine 1455 (beide Firma Henkel) verwendet. Anschließend wurden die erfindungsgemäßen schmutzabweisenden Funktionsbeschichtungen mit Hilfe einer Lackschleuder oder einer Laborspritzpistole appliziert, so daß sich nach Einbrennen bei 170 °C für 20 Minuten im Umluftofen eine Beschichtung mit einer flächenbezogenen Masse von 1 bis 3 g/m² ergab. Für die erfindungsgemäßen Beschichtungen wurden Bindemittel und Hilfsstoffe als wässrige Dispersion bzw. Lösung in organischen Lösungsmitteln eingesetzt, so daß die Herstellung der Beschichtungszusammensetzungen durch einfaches Vermischen unter Rühren bis zur Homogenität erfolgen konnte. Die einzelnen Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle1:

	Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
1	VE-Wasser	52,1	29,4	27,2	68,3	34,5	71,4	75	74
2	Butylglykol	10,0	-	-	-	-	-	-	-
3	Dowanol DPM	-	10,0	10,0	-	-	-	-	-
4	blockiertes Poly-isocyanat auf IPDI-Basis (28 Gew% in Wasser)	35,7	53,6	53,5	-	35,7	-	-	-

5	blockiertes Poly-isocyanat auf IPDI-Basis (45 Gew% in Wasser)	-	-	-	-	-	22,2	-	-
6	PUR mit temp.blockierten Isocyanatgruppen (40 Gew% in Wasser)	-	-	-	-	-	-	25	-
7	PUR mit blockierten Isocyanatgruppen (60 Gew.% in Wasser)	-	-	-	-	-	-	-	15
8	Acrylat-Copolymer-Emulsion (46 Gew% in Wasser)	2,2	-	-	-	-	3,3	-	11
9	Polyurethan auf Polycarbonat-Diol-Basis (35 Gew% in Wasser)	-	-	-	-	28,6	-	-	-
10	Epoxidharz-Emulsion (56 Gew% in Wasser)	-	-	5,2	26,8	-	-	-	-
11	aliphatisches Polyamin-Addukt (15%-ige Lsg. in Wasser)	-	-	-	4,4	-	-	-	-
12	Fluorpolymer-Emulsion (50% Perfluorverb. in Wasser)	-	-	-	-	1,0	-	-	-
13	Teilmethyloliertes Melaminharz (88 Gew% in Isopropanol)	-	6,8	-	-	-	-	-	-
14	SiO ₂ -Sol (12,5 Gew% in Wasser)	-	-	-	-	-	3,1	-	-
15	Polyethermodifiziertes Polysiloxan (52 Gew% in DPM)	-	0,2	-	-	0,2	-	-	-
16	pH-Wert	8,2	8,3	8,5	9,0	8,0	8,8	7,8	7,5
17	Glanzmessung 20° (glänzend appliziert) Bürstung längs (Stand. 114) Bürstung quer (Stand. 61)	58,8 30,9	68,8 46,1	83 44	80 48	84,3 49,7	52,2 29,3	75,2 42,9	21,4 16,5
18	Glanzmessung 60° (matt appliziert) Bürstung längs (Stand. 184) Bürstung quer (Stand. 64)	63 35	82 64	- -	- -	- -	- -	- -	- -
19	Farbmessung Gelbgrad b*-Wert (Standard 3,7)	4,4	4,0	3,2	3,6	4,3	4,4	4,8	3,9

In der vorstehenden Tabelle bedeuten DPM in Zeile 3 Dipropylenglycolmonomethylether. Die blockierten Polyisocyanate gemäß Zeile 4 und 5 sind hilfslöserfrei in wasserdispergierte mit 2-Butanonoxim blockierte Polyisocyanat-Derivate mit einem latenten NCO-Gehalt (rechnerisch bezogen auf Festkörper) von 10 bzw. 11%. Die Polyurethanharze (PUR) gemäß Zeile 5 und 6 sind anionische Dispersionen von Polyurethanharzen mit vernetzungsfähigen, blockierten Isocyanatgruppen mit einer Funktionalität größer drei. Die Acrylat-Copolymer-Emulsion gemäß Zeile 7 ist eine Dispersion aus (Meth)acrylatcopolymeren aus C1-C4-Estern der (Meth)acrylsäure mit N-

Alkylolacrylamid-Gruppen, Viskosität 36 mPas/25°C, MFT 15°C. Das Polyurethan gemäß Zeile 9 ist eine anionische Polyurethandispersion auf Basis eines aliphatischen Polycarbonats, die N-Methylpyrrolidon als Filmbildner-Hilfsmittel enthält. Die Fluorpolymer-Emulsion gemäß Zeile 12 ist ein Fluorethylen-Vinylethercopolymer und dient wie das Polyether modifizierte Polysiloxan gemäß Zeile 15 als Tensid zur Verbesserung der Untergrundbenetzung der wässrigen Beschichtungszusammensetzung. Das Melaminharz gemäß Zeile 13 ist eine Mischung von Methoxymethylmethylolmelamin-Isomeren.

Die Glanzgradmessung erfolgte mit einem Micro-TRI-gloss Meßgerät der Firma Byck-Gardner. Da die Oberfläche der Edelstahlbleche durch die Bürstung strukturiert war, wurde die Messung einmal längs der Bürstungsrichtung und einmal quer dazu gemessen und zum Standard (nicht lackierten Material) verglichen. Dabei zeigt sich in beiden Fällen quer zur Bürstungsrichtung ein signifikant niedriger Glanzgradwert als längs zur Bürstungsrichtung. Aus den Meßwerten kann abgelesen werden, daß der optische Eindruck der Bürstung nach Beschichtung mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitgehend erhalten blieb, was auch durch die visuelle Beurteilung bestätigt wurde. Die farbmetrische Bestimmung der Farbabstände erfolgte nach der CIELAB-Formel, wobei nur der b-Wert beachtet wurde als ein Indiz für eine Vergilbung der an sich farblosen Beschichtung. Wie aus dem Vergleich zum unbeschichteten Standard in Zeile 19 ersichtlich, ist bei allen Beschichtungen kaum ein Gelbgrad festzustellen, auch dies wird durch visuelle Beurteilung bestätigt.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Oberflächeneigenschaft sowie der Beständigkeitsuntersuchungen der erfindungsgemäßen Beschichtungen zusammengestellt. Die Oberflächeneigenschaften, hier insbesondere die Kratzfestigkeit und die Empfindlichkeit gegen Fingerabdrücke sind bei allen erfindungsgemäßen Beschichtungen mindestens gleich dem unbehandelten Standard, in den meisten Fällen sogar deutlich besser als der unbehandelte Standard. Das gleiche gilt für die Beständigkeit gegen gängige Lebensmittel und milde Reiniger. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen

lassen sich sogar so gestalten, daß sie auch gegen sehr aggressive Reiniger wie Backofenreiniger oder Ceranreiniger beständig sind.

Tabelle2:

Beispiel.	Oberflächeneigenschaft			Beständigkeit gegen					
	Finish ¹⁾	Kratzfestkeit ²⁾	Fingerprints ³⁾	Lebensmittel ⁴⁾	milde Reiniger ⁴⁾	aggressive Reiniger ⁴⁾	Wasserdampf ⁵⁾	UV ⁶⁾	Temperatur ⁷⁾
1	0	+	+	+	0	-	+	0	0
2	0	+	+	+	0	0	+	0	+
3	0	+	+	+	0	0	+	+	+
4	0	+	+	0	0	-	n.a.	n.a.	n.a.
5	0	+	+	+	0	-	n.a.	n.a.	n.a.
6	0	+	+	+	0	-	n.a.	n.a.	0
7	0	0	0	0	0	-	n.a.	n.a.	0
8	0	0	+	-	-	-	n.a.	n.a.	0

- 1) optische Beurteilung, keine Veränderung des Aussehens nach Beständigkeitstest angestrebt
- 2) bestimmt mit Härteprüfstab 318, Fa. Erichsen
- 3) optische Begutachtung von Fingerabdrücken
- 4) angeschmutzte Prüfbleche werden 1 h bei 60°C gelagert, mit Wasser abgewaschen und optisch begutachtet. Lebensmittel: Senf, Tee, Mayonnaise, Ketchup, Zitronensaft etc., milde Reiniger: Allzweckreiniger, Spülmittel etc., aggressive Reiniger: Backofenreiniger, Ceranreinger etc.
- 5) 90° gewinkelte Prüfbleche werden 2 h mit Wasserdampf behandelt und optisch begutachtet
- 6) Prüfbleche werden 48 h im Uvasol 2-Bestrahlungssystem (Fa. Hönle) belassen. Anschließend wird der ΔE -Wert mittels Farbmeßgerät „micro-color“ (Fa. Lange) bestimmt
- 7) Prüfbleche werden 1 h einer Temperatur von 150°C ausgesetzt. Anschließend wird der ΔE -Wert mittels Farbmeßgerät „micro-color“ (Fa. Lange) bestimmt

Testergebnisse

- 0 gleich dem unbehandelten Standard
 + besser als unbehandelter Standard
 - schlechter als unbehandelter Standard
 n.a. nicht verfügbar (not available)

Patentanspruch

- 1.) Wäßrige Zusammensetzung zur Beschichtung von Edelstahl enthaltend
 - a) mindestens ein dispergiertes Polyurethanprepolymer mit zumindest teilweise blockierten Isocyanatgruppen
 - b) mindestens eine weitere vernetzungsfähige Polymerdispersion oder Polymerlösung
 - c) ggf. Netz- und Dispergierhilfsmittel und Verlaufshilfsmittel.
- 2.) Zusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierte blockierte Polyurethanprepolymer aus niedermolekularen Polyolen und aliphatischen Diisocyanaten aufgebaut ist.
- 3.) Zusammensetzung nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Blockierungsmittel ausgewählt wird aus Aldoximen, Ketoximen, Lactamen, Imidazolverbindungen, β -Dicarbonylverbindungen, Alkoholen, Phenolen, Thioalkoholen, Thiophenolen, sekundären Aminen, Amide, Imiden oder Hydroxamsäureestern.
- 4.) Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Diisocyanat verwendet wird ausgewählt aus der Gruppe
4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-Trimethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H_6 XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI), Dimerfettsäure-Diisocyanat, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-Trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-Trimethylhexan, Butan-1,4-Diisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C_{12} DI).
- 5.) Zusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die weitere vernetzungsfähige Polymerkomponente (b) ausgewählt wird aus reaktiven (Meth)acrylatcopolymeren, Polyurethandispersionen auf Polyesterol-,

Polycarbonat- oder Polyetherbasis, Epoxidharz-Dispersionen oder wasserlöslichen bzw. wasserdispersierbaren Melamin-Formaldehyd-Harzen.

6.) Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5 zur Herstellung dünner, schmutzabweisender hydrolysebeständiger und kratzfester Beschichtungen auf Edelstahl.

7.) Verfahren zum Beschichten von Edelstahl mit kratzfesten, schmutzabweisenden dünnen Schichten gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Schritte

- ggf. Reinigen und Entfetten des Edelstahls,
- ggf. Spülen der Oberfläche,
- ggf. Behandeln der Metalloberfläche mit einem Haftvermittler,
- Beschichten der Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, so daß nach dem Aushärten eine Beschichtung mit einer flächenbezogenen Masse von 0,1 bis 10 g/m² vorzugsweise 0,5 bis 5 g/m² erhalten wird,
- ggf. Abdampfen der flüchtigen Bestandteile,
- Aushärten der Beschichtung bei Temperaturen zwischen 100° und 250° C für einen Zeitraum von 0,5 Sekunden bis 40 Minuten.

8.) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5 durch Fluten/Abquetschen, Spritzen/Abquetschen, geeignete Abstreifer- oder Walzenapplikationen auf die Bandoberfläche aufgebracht wird.

9.) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5 durch Spritzapplikation oder durch Pinselauftrag auf die Oberfläche des geformten Werkstücks aufgebracht wird.

10.) Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Spritzsystem ein airless, air-assisted oder elektrostatisch unterstütztes Spritzverfahren angewendet wird.

11.) Verwendung des nach Anspruch 7 bis 10 beschichteten Edelstahls zur Herstellung von Maschinen und Geräten für den Haushalts-, Sanitär- und Klinikbereich sowie für die lebensmittelverarbeitende oder pharmazeutische Industrie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No
PCT/EP 00/09011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/40 C08G18/80 C09D175/04 C08G18/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199920 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1999-232915 XP002154649 & JP 11 061039 A (ASAHI KASEI KOGYO KK), 5 March 1999 (1999-03-05) abstract	1-5
X	US 4 668 360 A (MELS SHERMAN J ET AL) 26 May 1987 (1987-05-26) column 3, line 1 -column 4, line 2 column 5, line 26 -column 6, line 5 claims 1,6,15	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2000

Date of mailing of the international search report

19/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No.

EP 00/09011

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 303 182 A (DOW CHEMICAL CO) 15 February 1989 (1989-02-15) examples 3,4 claims 1,3,4 ---	1-5
X	DE 28 14 815 A (GRACE W R & CO) 19 October 1978 (1978-10-19) page 22, line 13 -page 22, line 25 table 2 claim 8 ---	1-5
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199042 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1990-317953 XP002154651 & JP 02 228372 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 11 September 1990 (1990-09-11) abstract ---	1-11
Y	WO 92 01757 A (EASTMAN KODAK CO) 6 February 1992 (1992-02-06) claims 1,4,8,11 ---	1-11
Y	US 4 880 891 A (MATSUURA YOSHIKATSU ET AL) 14 November 1989 (1989-11-14) column 7, line 12 -column 7, line 43 claims 1,8,10 ---	1-11
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199826 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1998-292356 XP002154916 & JP 10 101995 A (NIPPON BEE CHEM CO LTD), 21 April 1998 (1998-04-21) abstract -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP90/09011

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 11061039	A	05-03-1999	NONE		
US 4668360	A	26-05-1987	NONE		
EP 0303182	A	15-02-1989	AU	600836 B	23-08-1990
			AU	1779288 A	16-02-1989
			BR	8804035 A	28-02-1989
			DK	421088 A	14-02-1989
			JP	1070571 A	16-03-1989
			KR	9106961 B	14-09-1991
			NO	883582 A	14-02-1989
			NZ	225752 A	27-08-1991
			ZA	8805981 A	25-04-1990
DE 2814815	A	19-10-1978	US	4119602 A	10-10-1978
			FR	2386581 A	03-11-1978
JP 2228372	A	11-09-1990	JP	2728920 B	18-03-1998
WO 9201757	A	06-02-1992	CA	2086103 A	21-01-1992
			EP	0540633 A	12-05-1993
			JP	5508434 T	25-11-1993
US 4880891	A	14-11-1989	JP	2053260 C	10-05-1996
			JP	7080984 B	30-08-1995
			JP	63301215 A	08-12-1988
			AU	601584 B	13-09-1990
			CA	1299317 A	21-04-1992
			DE	3818050 A	15-12-1988
			GB	2205322 A, B	07-12-1988
JP 10101995	A	21-04-1998	US	5981652 A	09-11-1999



4

4

4

4

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Intern Aktenzeichen

PCT/EP 00/09011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/40 C08G18/80 C09D175/04 C08G18/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199920 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1999-232915 XP002154649 & JP 11 061039 A (ASAHI KASEI KOGYO KK), 5. März 1999 (1999-03-05) Zusammenfassung ---	1-5
X	US 4 668 360 A (MELS SHERMAN J ET AL) 26. Mai 1987 (1987-05-26) Spalte 3, Zeile 1 - Spalte 4, Zeile 2 Spalte 5, Zeile 26 - Spalte 6, Zeile 5 Ansprüche 1,6,15 --- -/--	1-5

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09011

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 303 182 A (DOW CHEMICAL CO) 15. Februar 1989 (1989-02-15) Beispiele 3,4 Ansprüche 1,3,4 ---	1-5
X	DE 28 14 815 A (GRACE W R & CO) 19. Oktober 1978 (1978-10-19) Seite 22, Zeile 13 -Seite 22, Zeile 25 Tabelle 2 Anspruch 8 ---	1-5
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199042 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1990-317953 XP002154651 & JP 02 228372 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 11. September 1990 (1990-09-11) Zusammenfassung ---	1-11
Y	WO 92 01757 A (EASTMAN KODAK CO) 6. Februar 1992 (1992-02-06) Ansprüche 1,4,8,11 ---	1-11
Y	US 4 880 891 A (MATSUURA YOSHIKATSU ET AL) 14. November 1989 (1989-11-14) Spalte 7, Zeile 12 -Spalte 7, Zeile 43 Ansprüche 1,8,10 ---	1-11
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199826 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1998-292356 XP002154916 & JP 10 101995 A (NIPPON BEE CHEM CO LTD), 21. April 1998 (1998-04-21) Zusammenfassung -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu

Patentfamilie gehören

Intern: Aktenzeichen

PCT/EP 00/09011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11061039 A	05-03-1999	KEINE	
US 4668360 A	26-05-1987	KEINE	
EP 0303182 A	15-02-1989	AU 600836 B	23-08-1990
		AU 1779288 A	16-02-1989
		BR 8804035 A	28-02-1989
		DK 421088 A	14-02-1989
		JP 1070571 A	16-03-1989
		KR 9106961 B	14-09-1991
		NO 883582 A	14-02-1989
		NZ 225752 A	27-08-1991
		ZA 8805981 A	25-04-1990
DE 2814815 A	19-10-1978	US 4119602 A	10-10-1978
		FR 2386581 A	03-11-1978
JP 2228372 A	11-09-1990	JP 2728920 B	18-03-1998
WO 9201757 A	06-02-1992	CA 2086103 A	21-01-1992
		EP 0540633 A	12-05-1993
		JP 5508434 T	25-11-1993
US 4880891 A	14-11-1989	JP 2053260 C	10-05-1996
		JP 7080984 B	30-08-1995
		JP 63301215 A	08-12-1988
		AU 601584 B	13-09-1990
		CA 1299317 A	21-04-1992
		DE 3818050 A	15-12-1988
		GB 2205322 A, B	07-12-1988
JP 10101995 A	21-04-1998	US 5981652 A	09-11-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)